BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

ALUMINIUMCHLORID-REACTION.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

HERMANN MERCKLIN

AUS HANNOVER.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1885.

BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

ALUMINIUMCHLORID-REACTION.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

HERMANN MERCKLIN

AUS HANNOVER.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1885.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0104

SEINER LIEBEN MUTTER

IN DANKBARER VEREHRUNG

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Im hiesigen Universitätslaboratorium wurden in letzter Zeit interessante Versuche angestellt behufs Darstellung und Untersuchung des bereits von Friedel und Crafts*) erhaltenen Triphenylmethans.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen veranlassten Herrn Professor Dr. Claus, mich mit der Darstellung und Untersuchung des bis jetzt noch nicht erhaltenen Triphenylpropans zu beauftragen.

Auf Anrathen des Herrn Professor Dr. Claus unternahm ich die Reaction von Aluminiumchlorid auf Dichlorhydrin und Benzol in der Meinung, dass auch die Hydroxylgruppe mit an der Reaction theilnehmen, und dass so das symmetrische Triphenylpropan entstehen würde. Diese Voraussetzung ist jedoch durch die folgenden Untersuchungen nicht bestätigt. Die Hydroxylgruppe verhindert überhaupt eine Einwirkung im Sinne der Reaction von Friedel und Crafts, vielmehr reagirt das Aluminiumchlorid mit der vorhandenen Hydroxylgruppe so, dass sich dasselbe unter Austritt von Salzsäure an das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe anlagert.

---

*) Berl. Ber. XVI. 1274.

Die so erhaltenen ätherartigen Verbindungen von Aluminiumchlorid mit organischen Hydroxylverbindungen sind nach den von mir ausgeführten Untersuchungen für sich ziemlich beständiger Natur, zerfallen jedoch mit Wasser sofort in den ursprünglichen organischen Körper und in Thonerde und Salzsäure.

Die schon früher gemachte Beobachtung, dass die Friedel und Crafts'sche Reaction immer dann schwierig oder gar nicht von Statten geht, wenn eine Hydroxylverbindung zugegen ist, hat hiermit in dem Entstehen solcher organischen Chloraluminiumverbindungen ihre einfache Erklärung gefunden.

Darstellung von Dichlorhydrin.

Das zu den nachfolgenden Versuchen angewandte Dichlorhydrin stellte ich nach der Carius'schen Methode,*) verbessert durch Claus, dar nach der Gleichung:

$$C_3H_5(OH)_3 + 2S_2Cl_2 = C_3H_5OH.Cl_2 + SO_2 + 2HCl. + 3S.$$

Es kamen in Anwendung:

200 gr. Glycerin, bei 195° C. siedend, und 500 gr. Chlorschwefel (S_2Cl_2), welches in kleinen Portionen zugefügt wurde. Zugleich war es in einem Kochsalzbade erhitzt, wodurch die Temperatur auf 105° C. stieg. Im Uebrigen wurde das Verfahren von Claus eingehalten.

Es entstand ein bedeutender krystallinischer Rückstand von Schwefel. Nach dem Ansschütteln mit Aether wurde filtrirt; das anfangs klare Filtrat trübte sich aber nach einiger Zeit unter abermaliger Ausscheidung einer beträchtlichen Menge Schwefels.

Derselbe wurde abfiltrirt und das Filtrat fractionirt destillirt. Bei 174° C. geht das Dichlorhydrin in die Vorlage. Die Ausbeute belief sich auf ca. 212 gr.

*) Ann. 168. 93.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Dichlorhydrin und Benzol.

20 gr. Dichlorhydrin wurden in 240 gr. Benzol gelöst. Bei Zugabe von ca. 4 gr. Aluminiumchlorid trat in der Kälte keine Reaction ein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei ein Rückflusskühler aufgesetzt werden musste, entwickelte sich jedoch sofort lebhaft Salzsäure.

Die Mischung bräunte sich sehr bald, dennoch wurde ca. 7 Stunden unter öfterer Zugabe von Aluminiumchlorid in kleinen Portionen erhitzt.

Nachdem die Salzsäure-Entwicklung ziemlich beendet war, wurde langsam kaltes Wasser zugefügt, um das Aluminiumchlorid zu zersetzen. Beim Einleiten von Wasserdampf mit angesetztem Kühler ging alles Benzol und ein Theil des bei 176° C. siedenden Dichlorhydrins in die Vorlage über. Das wenige Dichlorhydrin, was nicht überdestillirt war, wurde durch Schütteln mit Aether ausgezogen.

Zu bemerken ist hier, dass sich die Methode des Destillirens mit Wasserdampf sehr gut eignet, das Dichlorhydrin rein zu erhalten, weil ein grosser Theil der darin vorkommenden Verunreinigungen nicht mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Die Einwirkung des Aluminiumchlorid auf Benzol und Dichlorhydrin hat also keine hoch siedenden Produkte ergeben.

Die Salzsäure - Entwickelung liess jedoch vermuthen, dass das Aluminiumchlorid mit dem Benzol oder vielmehr, da das angewandte Benzol bei der De-

stillation mit Wasserdampf fast ganz wieder gewonnen wurde, dass das Aluminiumchlorid mit dem Dichlorhydrin in Reaction getreten wäre. Um eine etwa entstandene Verbindung von Dichlorhydrin mit Aluminiumchlorid zu isoliren, wurde der Versuch, wie weiter unten gezeigt werden soll, bei Gegenwart von überschüssigem Schwefelkohlenstoff wiederholt.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Dichlorhydrin und Benzol in einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff.

Es kamen in Anwendung 10 gr. Dichlorhydrin, 13 gr. Benzol und 50 gr. Schwefelkohlenstoff. Zu dieser Mischung wurden 20 gr. Aluminiumchlorid auf einmal zugefügt. Erhitzt ward wieder mit aufgesetztem Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Es fand hierbei eine lebhafte Salzsäure-Entwicklung statt; die Flüssigkeit bräunte sich aber nur sehr schwach.

Nachdem die Salzsäure-Entwickelung beendet war, wurde zum Erkalten fortgestellt, und nun krystallisirten grosse Tafeln heraus, welche sehr hygroskopisch sind und sich mit Wasser sehr heftig unter Bildung von Aluminiumoxydhydrat, Salzsäure und Dichlorhydrin zersetzen.

Analyse:

Berechnet für:

$$C_3H_5 . Cl_2 . O-\underset{Cl}{\overset{Cl}{Al}} — \underset{Cl}{\overset{Cl}{Al}}-O . Cl_2 . C_3H_5$$

62,83 % Cl
11,96 % Al
15,93 % C
2,21 % H.

Gefunden:

62,3 % Cl
12,96 % Al
15,68 % C
3,74 % H.

Chlorbestimmung:

0,3587 gr. Substanz lieferten 0,9034 gr. Ag Cl = 0,2235 gr. Cl = 62,3 % Cl.

Aluminiumbestimmung:

0,2229 gr. Substanz ergaben
0,0545 Al_2O_3 = 0,0287 Al = 12,96 % Al.

Verbrennung:

0,3713 gr. Substanz lieferten
0,2134 gr. CO_2 = 0,0582 gr. C = 15,68 % C
und 0,1251 gr. H_2O = 0,0139 gr. H = 3,74 % H.

Die nicht ganz genau stimmenden Zahlen meiner Analysen rühren davon her, dass die Krystalle sofort bei Berührung mit der Luft matt anlaufen, d. h. theilweise zerfallen, und dass dieselben durch Umkrystallisation schwer von etwas anhaftender Schmiere zu befreien sind.

Da das Benzol an der Reaction nicht Theil genommen hatte, war es nun interessant zu untersuchen, ob dieses Dichlorhydrin-Aluminiumchlorür, wie wir den Körper nennen wollen, auch bei directer Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Dichlorhydrin in Schwefelkohlenstoff-Lösung ohne Benzol entstehen würde. Zu dem Behufe stellte ich den folgenden Versuch an:

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Dichlorhydrin in einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff ohne Benzol.

30 gr. Dichlorhydrin wurden in 250 gr. Schwefelkohlenstoff gelöst. Die Reaction wurde ausgeführt in einem Liter-Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler. Sowohl die angewandten Apparate, wie auch das Dichlorhydrin und der Schwefelkohlenstoff waren vorher sorgfältig getrocknet, und der Kühler wurde oben mit einem Chlorcalciumrohr versehen, so dass keine Spur von Feuchtigkeit zutreten konnte.

20 gr. Aluminiumchlorid wurden nun in Portionen von je ca. 5 gr. zugetragen.

Bei Zugabe der ersten Portion entstand bereits

in der Kälte eine lebhafte Salzsäure-Entwickelung und Erwärmung. Um die Einwirkung zu beschleunigen, wurde bei Zugabe des übrigen Aluminiumchlorids auf dem Wasserbade erwärmt.

Das angewandte Aluminiumchlorid habe ich unter Schwefelkohlenstoff aufbewahrt; auf diese Weise hält sich dasselbe bedeutend besser.

Nach etwa einer Stunde, als kaum mehr Salzsäure entwich, wurde die Flasche, noch warm, mit einem gutschliessenden Stopfen, in welchen ein Chlorcalciumrohr eingefügt war, versehen und dieselbe zur Krystallisation fortgesetzt.

Nach einigen Stunden war der Körper auskrystallisirt, und zwar dieses Mal in kleinen rhomb. Säulengruppen, und musste nur noch von anhängendem Dichlorhydrin befreit werden. Da das Dichlorhydrin nun bedeutend leichter in Schwefelkohlenstoff löslich ist, als die Krystalle, so wurden dieselben nach dem Abgiessen der ursprünglichen Schwefelkohlenstofflösung noch einmal in gut getrockneten Schwefelkohlenstoff gethan, einen Augenblick damit geschüttelt, in ein kleines Glas mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr verschlossen und im Trockenschrank bei 100° C. erwärmt.

Hierbei verflüchtigt sich der anhaftende Schwefelkohlenstoff.

Alle Manipulationen sind schnell auszuführen, damit die Krystalle nicht mit feuchter Luft in Berührung kommen, da sie sich sonst unter Salzsäure-Entwickelung in Aluminiumoxydhydrat und Dichlorhydrin zersetzen.

Analyse.

Berechnet:

62,83 % Cl
11,96 % Al
15,93 % C
2,91 % H.

Gefunden:

62,6 % Cl
12,96 % Al
15,57 % C
3,13 % H.

Chlorbestimmung:

I. 0,6502 gr. Substanz ergaben 1,6488 Ag Cl = 0,4079 Cl = 62,73 % Cl.

II. 0,9412 gr. Substanz lieferten 2,3796 Ag Cl = 0,5887 Cl = 62,5 % Cl.

Durchschnitt von beiden Analysen = 62,6 % Cl.

Aluminiumbestimmung:

0,5349 gr. Substanz lieferten 0,1313 Al_2O_3 = 0,0695 Al = 12,96 % Al.

Verbrennung.

0,3088 gr. Substanz ergaben
0,1763 CO_2 = 0,0481 C = 15,57 % C
und 0,0873 H_2O = 0,0097 H = 3,13 % H.

Die Chlorbestimmungen dieser ebenso wie die der weiter unten beschriebenen Derivate von Chloraluminium mit organischen Sauerstoffverbindungen wurden folgendermassen ausgeführt:

Die abgewogene Substanz wird in eine Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser gethan und Natriumamalgam zugefügt, im Ganzen etwa ein Wallnuss grosses Stück. Nach eintägigem Stehen ist sämmtliches Chlor als Chlornatrium in Lösung und kann nun mit salpetersaurem Silber auf gewöhnliche Weise bestimmt werden.

Für die Thonerdebestimmung wurde die Substanz, nachdem sie in einer mit Stopfen verschlossenen Glasröhre abgewogen war, in einen geräumigen Platintiegel gebracht und durch langsames Hinzutropfen von Wasser und Ammoniak zersetzt. Hierauf wird auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, dann zur Entfernung des Salmiaks und der betreffenden organischen Reste geglüht und gewogen.

Die von mir dargestellten Verbindungen aus Chloraluminium und organischen Hydroxylverbindungen, bei denen ein Rest des Chloraluminiums mit dem organischen Rest ätherartig, d. h. durch ein Sauerstoffatom verbunden ist, sind, wenn sie nicht mit Wasser in Berührung kommen, sehr beständig Sie scheinen dies bedeutend mehr zu sein, wie die Verbindungen, welche bei der Reaction nach Friedel und Crafts als Zwischenprodukte entstehen sollen.

Ich führe hier die Verbindung, welche als Zwi-

schenprodukt bei der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf organische Halogenverbindungen entstehen soll, an, nämlich:

$$Al_2\ Cl_5\ .\ C_6\ H_5$$

bei welcher ein Kohlenstoffatom direct am Chloraluminiumrest hängt.

Obige Verbindung hätte ja auch bei der von mir ausgeführten Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Dichlorhydrin bei Gegenwart von Benzol entstehen und in Schwefelkohlenstofflösung übergehen können. Statt dessen erhielt ich das Dichlorhydrinaluminiumchlorür, welches in seiner Beständigkeit eine Einwirkung im Sinne der Friedel und Crafts'schen Reaction verhinderte.

Man hat nämlich die Erfahrung gemacht, dass immer dann, wenn man mit Hilfe der Reaction von Friedel und Crafts organische Reste in solche Chloride einführen wollte, welche zugleich Hydroxylgruppen enthalten, die Reaction schwierig oder gar nicht vor sich ging, und dieses ist nun durch die Darstellung der beständigen ätherartigen Chloraluminiumverbindungen erklärt.

Elbs fand bei der Einwirkung von Chloraluminium auf Chlorpikrin und Phenol, dass die Reaction ziemlich träge vor sich ging: Es musste 2—3 Tage auf dem Wasserbade erwärmt und ausserdem das doppelte Gewicht des Chlorpikrins an Chloraluminium verwandt werden, um eine annähernd vollständige Umsetzung zu erreichen.

Ebenso fand Elbs, dass bei Behandlung von β Naphtol mit Chlorpikrin und Chloraluminium gar keine Einwirkung stattfand.

Es ist mir nun gelungen, den Choraluminium-Phenyläther darzustellen, wie ich weiter unten zeigen werde. Derselbe hat die Zusammensetzung:

$$\begin{array}{ccccc} & Cl & & Cl & \\ Cl & Al & - & Al & - O . C_6 H_5 \\ & | & & | & \\ C_6 H_5 & O & & O . C_6 H_5. & \end{array}$$

Mit β Naphtol wird jedenfalls auch eine derartige Verbindung entstanden sein, die in Folge ihrer Beständigkeit das Gelingen der Synthese eines Naphtaurins vereitelte.

Darstellung von Trichlorhydrin aus Dichlorhydrin.

Die Reaction geht von Statten nach der Gleichung:

$$C_3 H_5 Cl_2 . O.H + P Cl_5 =$$
$$P O Cl_3 + H Cl + C_3 H_5 Cl_3.$$

Bei Zugabe des Phosphorpentachlorid ging die Reaction stürmisch unter starker Erwärmung und Entwickelung von Salzsäure vor sich.

Es wurden angewandt 250 gr. Dichlorhydrin und 410 gr. Phosphorpentachlorid: Das Phosphorpentachlorid fügte ich in 3 Portionen nach einander zu.

Die Ausbeute an Trichlorhydrin betrug 130 gr. Nebenbei bildeten sich niedriger und höher siedende Produkte.

Das Trichlorhydrin war anfangs klar, färbte sich jedoch allmälig am Lichte braun. Siedepunkt 158° C.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol und Trichlorhydrin.

Angewandt: 50 gr. Trichlorhydrin und 500 gr. vorher über Chlorcalcium getrocknetes Benzol.

Das Aluminiumchlorid wurde in Portionen von je ca. 5 gr. zugesetzt, zusammen etwa 45 gr.

In der Kälte tritt keine Reaction ein, wohl aber bei schwacher Erwärmung, wobei unter Salzsäureentwickelung sich die Mischung rothbraun färbt.

Erwärmt wurde auf dem Wasserbade in einem Liter-Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler. Es wurde so etwa 48 Stunden gekocht, bis keine grösseren Mengen Salzsäure mehr entwichen. Um das Aluminiumchlorid zu zersetzen, setzte ich langsam Wasser zu und destillirte dann mit Wasserdampf.

Bei Untersuchung des übergegangenen Benzols stellte sich heraus, dass auch etwas unzersetztes Trichlorhydrin mit übergegangen war, und dass also

dieses ebenso wie Dichlorhydrin mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Das Einleiten von Wasserdampf sollte ein Waschen und Zusammenballen der Schmiere bewirken; die Schmiere blieb aber ziemlich dünnflüssig.

In die Vorlage ging ein bei 290—295° C. siedendes, angenehm riechendes Oel über, welches ebenfalls bei der weiter unten angegebenen Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Tribromhydrin und Benzol entsteht und an jenem Platze genauer beschrieben werden soll. Das Destilliren mit Wasserdampf ist also so lange fortzusetzen, bis benannter Körper nicht mehr übergeht, da er sonst zur Verunreinigung des gleichzeitig entstehenden, aber nicht mit Wasserdämpfen flüchtigen, bei 290 — 300° C. siedenden Dibenzylmethans beitragen würde.

Die Versuche, aus der Schmiere ein eventuell entstandenes krystallinisches Produkt aus Aether und Alkohol zum Auskrystallisiren zu bringen, führten zu keinem Resultate. Es blieb nichts übrig, als die Schmiere zu destilliren. Dieselbe musste daher zuerst getrocknet werden, was durch Auflösen in Aether und Trocknen mit Chlorcalcium am besten zu bewerkstelligen ist. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde die Schmiere in eine Retorte gebracht, welche von einem Eisenmantel umgeben und stark erhitzt wurde. Das Destillat habe ich durch nochmalige Destillation fast farblos erhalten.

Es zeigt eine schöne blaue Fluorescenz. Chlor ist darin nicht nachzuweisen, auch entsteht mit Kupferoxyd geglüht nicht die blaugrüne Flammenfärbung.

Durch mehrmalige fractionirte Destillation wurde der grösste Theil mit dem Siedepunkt 290 — 300° C. erhalten: Diese Fraction wurde analysirt.

Analyse:

Berechnet für Diphenylpropan:

91,84% C
8,16% H.

Gefunden:

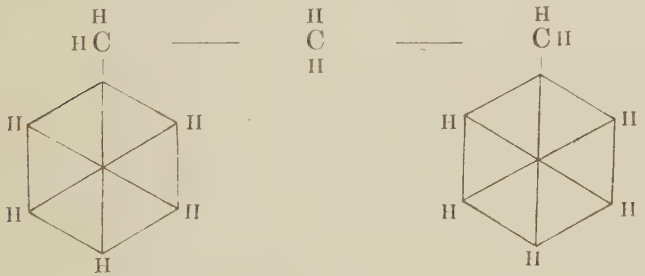
91,48% C
7,95% H.

Verbrennung:

0,2587 gr. Substanz ergaben:

0,1854 H_2O = 0,0206 H = 7,95% H
und 0,8678 CO_2 = 0,2366 C = 91,48% C.

Der so erhaltene Körper ist das bei 290—300 ° C. siedende Dibenzylmethan von der Formel:



Es entstanden nur geringe Mengen niedriger und höher siedender Produkte. Der Retortenrückstand bestand aus coaksähnlicher Kohle.

Bedeutend glatter und reiner lässt sich das Dibenzylmethan aus Tribromhydrin darstellen, da hier ausser dem gleichzeitig entstehenden Triphenylpropan fast gar keine Nebenprodukte resultiren.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Trichlorhydrin und Benzol in einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff.

Angewandt wurden: 130 gr. Trichlorhydrin mit der berechneten Menge, d. i. 206,2 gr. Benzol. Dazu kamen ca. 700 gr. Schwefelkohlenstoff.

Die Reaction wurde in einem 2 Liter-Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler ausgeführt. Bei Zusatz von ca. 5 gr. Aluminiumchlorid entstand in der Kälte keine Einwirkung; es wurde daher auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Nunmehr entwickelte sich Salzsäure und die Mischung erhielt eine dunkelbraune Farbe. Trotzdem nun etwa 200 gr. Aluminiumchlorid im Ganzen zugefügt und die Mischung 5 Tage auf dem Wasserbade erwärmt wurde, war die Reaction doch nur theilweise vor sich gegangen, und zwar, wie es scheint, weil die Temperatur des Kolbeninhalts zur Ausführung der Reaction zu niedrig war, da ja der Schwefelkohlenstoff bereits bei 46° C. siedet.

Nach Zugabe von Wasser destillirte ich wiederum mit Wasserdämpfen. Zum grössten Theil ging unverändertes Trichlorhydrin in die Vorlage. Ausserdem erhielt ich durch Destillation des Kolbenrückstandes das bei 290—300° C. siedende Dibenzylmethan und aus dem nunmehr bleibenden Rückstande durch Destillation im luftverdünnten Raume ein über 340° C. bei gewöhnlichem Druck siedendes dickflüssiges, rothes,

schön grün fluorescirendes Oel. Im Ganzen betrug die Ausbeute an letzterem nur 4 gr.

Analyse:

Berechnet für Triphenylpropan:

$C_3 H_5 (C_6 H_5)_3$:

92,64 % C
7,36 % H.

Gefunden:

I. 92,30 % C
7,48 % H.

II. 92,28 % C
7,52 % H.

Verbrennung:

I. 0,3215 gr. Substanz ergaben:

1,0880 CO_2 = 0,2967 C = 92,3 % C
und 0,2162 H_2O = 0,0240 H = 7,48 % H.

II. 0,4216 gr. Substanz ergaben:

1,4265 CO_2 = 0,3890 C = 92,28 % C
und 0,2854 H_2O = 0,0317 H = 7,52 % H.

Die Darstellung des Triphenylpropans nach dieser Methode ist nicht anzurathen, da die Ausbeute eine zu geringe ist; bei Anwendung von Tribromhydrin ist dieselbe viel besser, wie ich weiter unten genauer angeben werde.

Es war nun interessant, nachdem sich gezeigt

hatte, wie wenig glatt das Trichlorhydrin reagirt, auch einige Versuche mit dem Tribromhydrin anzustellen.

Das hierzu verwandte Tribromhydrin wurde aus der Fabrik von Kahlbaum, Berlin, bezogen.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Tribromhydrin und Benzol in einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff.

300 gr. Schwefelkohlenstoff wurden mit 70 gr. Tribromhydrin und mit der berechneten Menge = 58,2 gr. Benzol versetzt.

Nach Zusatz der ersten 5 gr. Aluminiumchlorid entstand keine Reaction in der Kälte; es wurde daher auf dem Wasserbade in einem Lit.-Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler erwärmt. Nunmehr entwickelte sich eine beträchtliche Menge Bromwasserstoffsäure.

In dem Abzugsrohr des Kühlers setzte sich ein weisser Körper ab, der eigenthümlicher Weise nur aus Aluminiumchlorid bestand, welches durch den in die Höhe destillirenden Schwefelkohlenstoff mitgerissen ist. Es war in hexagonalen Blättchen krystallisirt.

Im Ganzen wurde so 8 Tage lang unter allmähligem Zusatz von ca. 100 gr. Aluminiumchlorid erhitzt. Die Ausbeute an Schmiere war nur 7 gr., und ist der Grund für diese geringe Ausbeute wohl wieder in der zu schwachen Erwärmung, hervorgerufen durch die Gegenwart von Schwefelkohlenstoff, zu suchen.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Tribromhydrin und Benzol ohne Schwefelkohlenstoffzusatz.

Auf 200 gr. Benzol kamen 100 gr. Tribromhydrin. Bei Zugabe von 5 gr. Aluminiumchlorid ging die Einwirkung schon in der Kälte von statten unter lebhafter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure.

Hierbei entwich durch das Abzugsrohr des Kühlers ein Gas, das sich zum Theil zu einer wasserhellen Flüssigkeit verdichtete. Die Untersuchung ergab, dass dieselbe aus durch Bromwasserstoffsäure mitgerissenem Benzol bestand, trotzdem die Temperatur des Kolbeninhalts noch nicht auf 30° C. gestiegen war.

Die Reaction konnte schon nach 10 Stunden als beendet angesehen werden.

Im Ganzen waren in Portionen von je 5 gr. 80 gr. Aluminiumchlorid zugefügt. Das Aluminiumchlorid zersetzte ich wieder durch Zusatz von Wasser. Es wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei das Benzol und ein bei 290—295° C. siedendes Oel in geringer Menge in die Vorlage ging. Letzteres ist unten genau beschrieben.

Das Tribromhydrin war alles in Reaction getreten. Durch Schütteln mit Aether war die Schmiere leicht vom Wasser zu trennen.

Sie wurde nun mit etwa ebensoviel Zinkstaub versetzt und hiermit zu einem dicken Brei gemengt, um dann in die Retorte gebracht zu werden.

Zuerst erhitzte ich im Oelbade, wobei bis 280° C.

nichts überdestillirte. Beim Erhitzen der Retorte über der Gasflamme ging gleichmässig ein farbloses Oel über, welches sich jedoch in kurzer Zeit bereits röthlich färbte und stark blau fluorescirt.

Der grösste Theil siedet bei 290—300° C.

Analyse:

Berechnet für Dibenzylmethan:

91,84% C
8,16% H.

Gefunden:

91,30% C
7,98% H.

Verbrennung:

0,4315 gr. Substanz lieferten:

1,4444 CO_2 = 0,3939 C = 91,30% C
und 0,3098 H_2O = 0,0344 H = 7,98% H.

Eine geringe Menge ging bei 305—315° C. über. Ich fand bei der Analyse dieser Fraction:

91,91% C
7,25% H

0,2732 gr. Substanz ergaben:

0,9206 CO_2 = 0,2511 C = 91,91% C
und 0,1783 H_2O = 0,0198 H = 7,25% H.

Dies Produkt besteht aus Dibenzylmethan, dem höchst wahrscheinlich Triphenylpropan beigemengt ist.

Der nun noch bleibende Schmiererückstand wurde im luftverdünnten Raume destillirt. Hierbei ging ein

bei gewöhnlichem Druck über 340° C. siedendes Oel über, welches zuerst farblos war, sich jedoch, noch bevor es den Retortenhals verlassen hatte, immer mehr roth färbte.

Ausbeute nur 8 gr.

Analyse:

Berechnet für Tryphenylpropan:

92,64% C
7,36% H.

Gefunden:

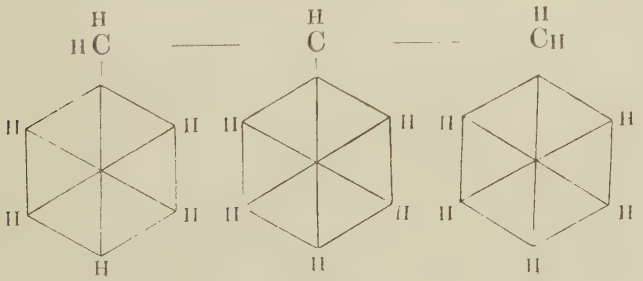
I. 92,21% C 7,35% H
II. 92,33% C 7,42% H.

Verbrennung:

I. 0,2464 gr. Substanz lieferten:
0,8331 CO_2 = 0,2272 C = 92,21% C
und 0,1629 H_2O = 0,0181 H = 7,35% H.

II. 0,3155 gr. Substanz ergaben:
0,2107 H_2O = 0,0234 H = 7,42% H
und 1,0682 CO_2 = 0,2913 C = 92,33% C.

Das Triphenylpropan hat nach seiner Bildungsweise aus Tribromhydrin folgende Struktur:



Das Triphenylpropan zeigt sich wenig reactionsfähig. Die Versuche, durch Oxydation desselben zu dem Triphenylisopropylalkohol zu gelangen, führten zu keinem befriedigenden Resultate.

Durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in saurer Lösung erhielt ich eine kleine Menge eines festen Körpers von schmutzig graugelber Farbe, der jedoch nicht krystallisirt zu erhalten war. Seine leichte Löslichkeit in roher Schwefelsäure lässt, da sich andere ähnliche Alkohole ebenfalls darin lösen, auf entstandenen Alkohol schliessen.

Die Untersuchung dieses Körpers habe ich nicht weiter verfolgt.

Durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung erhielt ich nur Benzoësäure.

Die Versuche, das Triphenylpropan zu bromiren, führten ebenfalls nicht zu definirbaren Produkten.

Es entstanden immer nur rothe Schmieren, aus denen kein krystallisirtes Produkt zu erhalten war.

Das in geringer Menge entstehende, mit Wasserdämpfen flüchtige Oel siedet bei 290 — 295 ° C., besitzt einen angenehmen Geruch und zeigt eine schöne blaue Fluorescenz. Dasselbe entsteht, wie oben angegeben, auch bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol und Trichlorhydrin.

Der Siedepunkt dieses Körpers fällt mit demjenigen des Dibenzylmethans zusammen; es muss deshalb so lange mit Wasserdämpfen destillirt werden, bis nichts mehr übergeht. Das Dibenzylmethan ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Analyse:

Berechnet für Oxytriphenylpropyläther:

$$C_3H_4\,(C_6H_5)_3 - O - C_3H_3OH\,.\,(C_6H_5)_3$$

87,8 % C
6,7 % H.

Gefunden:

I.	II.
88,20 % C	88,18 % C
6,75 % H	6,88 % H.

Bei Behandlung des Oeles mit metallischem Natrium wird letzteres unter Wasserstoffentwickelung gelöst, und es entsteht ein braunes, dickflüssiges Oel, welches jedoch durch Wasser nur langsam zersetzt wird.

Natriumbestimmung:

Berechnet für:

$$(C_6H_5)_3\,C_3H_4 - O - \underset{O\,Na}{C_3H_3} - (C_6H_5)_3$$

= 3,9 % Na.

Gefunden:

= 3,7 % Na.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Phenol in Schwefelkohlenstofflösung.

20 gr. absolut entwässertes Phenol wurden in 200 gr. gut getrocknetem Schwefelkohlenstoff gelöst und im Ganzen ca. 30 gr. Aluminiumchlorid in Portionen von je 5 gr. zugefügt.

Schon in der Kälte geht die Reaction unter Erwärmung und Salzsäureentwickelung von statten.

Um die Einwirkung vollständig zu machen, wurde auf dem Wasserbade mit aufgesetztem Rückflusskühler erwärmt. Der Kühler war oben mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen, so dass die Salzsäure durch dieses entweichen musste. Durch directes Sonnenlicht wird die Reaction sehr beschleunigt.

Nachdem die Salzsäureentwickelung beendet war, etwa nach 2 Stunden, wurde die Schwefelkohlenstofflösung noch warm schnell durch Glaswolle in eine gut getrocknete Flasche filtrirt, und letztere dann rasch mit einem Kork, in welchen wiederum ein Chlorcalciumrohr eingesetzt war, verschlossen. Hierauf ward der Schwefelkohlenstoff einfach durch besagtes Chlorcalciumrohr abdestillirt, indem die Flasche auf dem Wasserbade erhitzt wurde.

Es ist übrigens besser, die Flasche in einen Trockenschrank zu stellen, wodurch das Chlorcalciumrohr zugleich mit erwärmt wird.

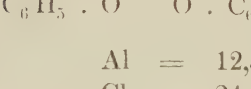
Zu lange darf nicht erhitzt werden, da der Rückstand sich bereits bei 100° C. theilweise zersetzt, wobei sich eine geringe Menge Phenyläther bildet; es

ist besser, man lässt etwas Schwefelkohlenstoff daran hängen.

Nun wird noch mit gut getrocknetem Petroläther ausgewaschen, wodurch überschüssiges Phenol in Lösung geht. Der am Körper anhaftende Petroläther wird am besten durch Ueberleiten eines trockenen Luftstromes entfernt.

Analyse:

Berechnet für:



Al = 12,3 %
Cl = 24,2 %
C = 49,1 %.

Gefunden:

Al = 13,1 %
Cl = 25,8 %
C = 47,8 %.

Chlorbestimmung:

0,2843 gr. Substanz lieferten:
0,2964 AgCl = 0,0733 Cl = 25,8% Cl.

Thonerdebestimmung:

1,2843 gr. Substanz ergaben:
0,3176 Al_2O_3 = 0,1682 Al = 13,1 % Al.

Verbrennung:

0,3553 gr. Substanz lieferten:
0,6227 CO_2 = 0,1698 C = 47,8% C.

Wasserbestimmung ungenau.

Dieses Triphenolaluminiumchlorür sieht fast genau wie das käufliche Chloraluminium aus, scheint aber seine gelbe Farbe durch das spurenweise anhaftende Phenol erhalten zu haben.

Mit Wasser zersetzt sich der Körper sehr energisch unter zischendem Geräusch in Aluminiumoxydhydrat, Phenol und Salzsäure: Auf die Haut gebracht, erzeugt er ein lebhaftes Jucken.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Resorcin in Schwefelkohlenstofflösung.

200 gr. Schwefelkohlenstoff wurden mit 30 gr. Aluminiumchlorid und 10 gr. Resorcin versetzt.

Da in der Kälte die Einwirkung nur schwach vor sich ging, erhitzte ich auf dem Wasserbade. Hierbei entwickeln sich lebhaft Salzsäuredämpfe, und nach achtstündigem Erhitzen ist die Reaction beendet. Im directen Sonnenlicht geht die Einwirkung besonders gut von statten.

Nebenbei war eine geringe Menge eines zinnoberrothen Körpers entstanden, wahrscheinlich ein Condensationsprodukt aus Resorcin durch Wasserentziehung.

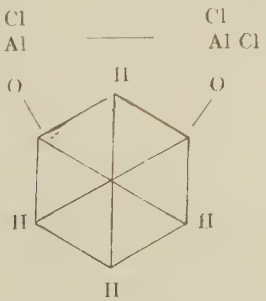
Die Schwefelkohlenstofflösung wurde noch warm durch Glaswolle filtrirt, und zwar direct in einen gut getrockneten Kolben mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr, und dann wurde genau wie im vorhergehenden Versuche der Schwefelkohlenstoff durch das Chlorcalciumrohr verflüchtet. Der Rückstand bestand aus einer dicken roth-

braunen Flüssigkeit, welche mit Petroläther gewaschen und so von den letzten Spuren Resorcin befreit wurde. Der Körper wurde hierauf wieder durch Einleiten eines trockenen Luftstromes von den letzten Spuren des anhängenden Petroläther zu befreien gesucht; allein es war in diesem Fall sehr schwer, den letzten Rest Petroläther zu entfernen, trotz tagelangem Durchleiten von trockener Luft.

Hierbei will ich bemerken, dass sich aus dem flüssigen rothbraunen Körper schöne perlmutterglänzende Blättchen ausschieden, welche jedoch bald darauf wieder verschwanden, und dass es mir nicht gelungen ist, trotz mehrfacher Versuche, diese Krystalle wieder zu erhalten. Wahrscheinlich ist der Körper fest, hält aber kleine Mengen von Schwefelkohlenstoff und Petroläther so fest, dass er auf diese Weise im flüssigen Zustande verharrt.

Analyse:

Berechnet für:



Al = 17,8 %
Cl = 46,7 %
C = 23,7 %

Gefunden:

Al = 17,2%
Cl = 47,4%
C = 25,0%

Thonerdebestimmung:

0,5231 gr. Substanz ergaben:
0,1699 Al_2O_3 = 0,0900 Al = 17,2% Al.

Chlorbestimmung:

0,4398 gr. Substanz lieferten:
0,8425 AgCl = 0,2084 Cl = 47,4% Cl.

Verbrennung:

0,3811 gr. Substanz ergaben:
0,3494 CO_2 = 0,0953 C = 25,0% C.

Der Körper zersetzt sich mit Wasser sehr heftig mit knatterndem, zischendem Geräusche, wobei er seine braune Farbe vollständig verliert und in Aluminiumoxydhydrat, Salzsäure und Resorcin zerfällt.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Brenzcatechin und Hydrochinon.

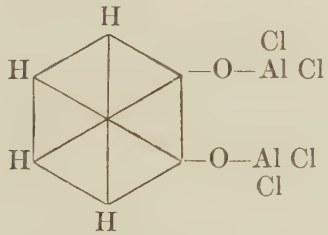
4 gr. Brenzcatechin wurden in ca. 250 gr. Schwefelkohlenstoff gelöst. Nach Zugabe von ca. 20 gr. Aluminiumchlorid trat in der Kälte keine Reaction ein, wohl aber beim Erwärmen mit aufgesetztem Rückflusskühler.

Nachdem keine grösseren Mengen Salzsäure mehr entwichen, wurde nach zweitägigem Erhitzen die Schwefelkohlenstofflösung durch ein vorher über Schwefelsäure getrocknetes Filter gegossen. Selbstverständlich wurden auch hier alle Vorsichtsmassregeln angewandt, um das Zutreten von Feuchtigkeit zu verhindern.

Es wurde immer nur ein Theil der Schwefelkohlenstofflösung verdampft und zwar, wie bei den vorhergehenden Versuchen, direct durch ein aufgesetztes, nach abwärts gebogenes Chlorcalciumrohr. Auf diese Weise wurden schöne grüngelbe Krystallnadeln erhalten, welche sich aus der Schwefelkohlenstofflösung zuerst ausschieden.

Die Thonerdebestimmung ergab:

Berechnet für:



= 17,8 % Al.

Gefunden:

= 17,9 % Al.

Dieses Brenzcatechin-Aluminiumchlorür ist von allen von mir dargestellten Chloraluminiumverbindungen am besten rein und schön krystallisirt zu erhalten, eignet sich also auch wohl am besten zu eingehenden Untersuchungen über diese Körper.

Nicht so leicht reagirten 20 gr. Aluminiumchlorid auf 5 gr. Hydrochinon in 250 gr. Schwefelkohlenstoff. Es wurde zwei Tage am Rückflusskühler erhitzt, doch entwich keine Salzsäure und die Schwefelkohlenstofflösung enthielt keine Chloraluminiumverbindung.

Es wurden nun 5 gr. Hydrochinon in ca. 150 gr. Benzol gelöst und abermals 20 gr. Aluminiumchlorid zugefügt. Bei der nunmehr erfolgenden Erhitzung mit aufgesetztem Rückflusskühler entwickelte sich lebhaft Salzsäure, und die Reaction konnte schon nach ca. 5 Stunden als beendet angesehen werden. Die Benzollösung wurde nun filtrirt und eingedampft, und dabei wurden zwei Produkte erhalten, nämlich ein schön rothbraunes Pulver und eine dickflüssige, braune, zähe Substanz, welche beide einen grossen Chloraluminiumgehalt zeigten.

Am leichtesten von den drei Dioxyverbindungen des Benzols reagirt das Brenzcatechin mit Aluminiumchlorid, während das Hydrochinon nicht mehr in Schwefelkohlenstofflösung, also nicht mehr bei dem Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs reagirt, sondern in Benzollösung zur Einwirkung gebracht werden muss.

Schliesslich habe ich noch die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf α und βNaphtol unternommen, wobei es zunächst nicht darauf ankam, reine neue Chloraluminiumverbindungen darzustellen, sondern nur das Entstehen solcher Verbindungen überhaupt auch bei dieser Klasse von Oxyverbindungen zu constatiren.

Es wurden 5 gr. αNaphtol in ca. 250 gr. Schwefelkohlenstoff gelöst. Nach Zugabe von 20 gr. Aluminium-

chlorid wurde am Rückflusskühler erhitzt, wobei eine nicht sehr starke Entwickelung von Salzsäure beobachtet wurde. Nach sechstägigem Erhitzen wurde die abfiltrirte Schwefelkohlenstofflösung eingedampft und nun zeigte sich die merkwürdige Erscheinung, dass weder eine neue Chloraluminiumverbindung, noch das in Schwefelkohlenstoff leicht lösliche αNaphtol im Rückstand blieb. Es musste also eine in Schwefelkohlenstoff unlösliche Verbindung entstanden sein.

Der Rückstand des Reactionskolbens wurde nun in trockenem Benzol zur Lösung gebracht und die filtrirte Lösung eingedampft. Es blieb ein rothbrauner, zähflüssiger Körper im Rückstand, der einen hohen Gehalt an Chloraluminium zeigte: also entweder ein αNaphtolaluminiumchlorür repräsentirt oder doch jedenfalls enthält.

Ebenso wurden auch 5 gr. βNaphtol in Schwefelkohlenstofflösung mit Aluminiumchlorid in Reaction gebracht und sechs Tage am Rückflusskühler erhitzt. Das hierbei entstehende Produkt ist in Schwefelkohlenstoff löslich, stellt eine rothbraune, zähe Masse dar und hat ebenfalls einen hohen Chloraluminiumgehalt.

Die vorliegende Arbeit habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus im Freiburger Universitätslaboratorium ausgeführt.

An dieser Stelle sage ich Herrn Professor Dr. Claus meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung, welche derselbe jederzeit meinen Arbeiten zugewendet hat.

Zu gleichem Dank bin ich auch den Herren Professor Dr. Willgerodt und Privatdocent Dr Elbs verpflichtet.

Hermann Mercklin.